

2/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06084653

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: *11*-026167 [JP 11026167 A]
PUBLISHED: January 29, 1999 (19990129)
INVENTOR(s): KANAI HIROYUKI
SATO YOSHIHARU
APPLICANT(s): MITSUBISHI CHEM CORP
APPL. NO.: 10-091408 [JP 9891408]
FILED: April 03, 1998 (19980403)
PRIORITY: 86662 [JP 9786662], JP (Japan), April 04, 1997 (19970404)
89575 [JP 9789575], JP (Japan), April 08, 1997 (19970408)
09116893 [JP 979116893], JP (Japan), May 07, 1997 (19970507)
INTL CLASS: H05B-033/22; H05B-033/14; H05B-033/26

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescent element keeping stable illumination characteristics for a long time by arranging a cathode interface layer containing a metal halide between a cathode and an organic luminescent layer of the element.

SOLUTION: A cathode interface layer increases the bonding capability between a cathode and an organic luminescent layer and prevents the diffusion of a cathode material into the organic luminescent layer, and is required not to obstruct the injection of electrons from the cathode. The cathode interface layer contains at least one compound selected from the halides of metals in the group 2A of the periodic table, the halides of metals in the group 3A, and composite halogen compounds of two or more metal elements. As the especially preferable compound, practically, magnesium fluoride, calcium fluoride, and scandium fluoride are listed, and as the composite halogen compound, Na3AlF6 is listed.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-26167

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22
33/14
33/26

H 0 5 B 33/22
33/14
33/26

A
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-91408
(22) 出願日 平成10年(1998) 4月3日
(31) 優先権主張番号 特願平9-86662
(32) 優先日 平9 (1997) 4月4日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平9-89575
(32) 優先日 平9 (1997) 4月8日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平9-116893
(32) 優先日 平9 (1997) 5月7日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 金井 浩之
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72) 発明者 佐藤 佳晴
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 陰極の有機発光層からの剥離や、陰極材料の酸化、陰極材料の有機発光層への拡散等による、素子特性の劣化がなく、長時間にわたって安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 陰極と有機発光素子との間に、周期律表2A族の金属のハロゲン化物、周期律表3A族の金属のハロゲン化物、および2種以上の金属元素の複合ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種を含む陰極界面層を有することを特徴とする、有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極および陰極により挟持された有機発光層を有する有機電界発光素子であって、該素子の陰極と有機発光層との間に、周期律表2A族の金属のハロゲン化物、周期律表3A族の金属のハロゲン化物、および2種以上の金属元素の複合ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む陰極界面層を設けてなる有機電界発光素子。

【請求項2】 周期律表2A族の金属のハロゲン化物が、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム及びフッ化バリウムから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 複合ハロゲン化合物が、

【化1】 $A_p M_q X_r$

(式中、Aは周期律表の1A族、2A族の金属元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Mは3A族、3B族の金属元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Xはハロゲン原子を表し、p、q、rはそれぞれ独立に1から20までの整数を表す。)の組成式で表される請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 複合ハロゲン化合物が、

【化2】 $A_p M_q F_r$

(式中、Aは周期律表の1A族、2A族の金属元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Mはアルミニウム、ガリウム、インジウムまたはランタノイド系金属の中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、p、q、rはそれぞれ独立に1から20までの整数を表す。)の組成式で表されるフッ化物である請求項1または3記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 周期律表3A族の金属のハロゲン化物が、フッ化スカンジウム、フッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化ユーロピウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム、及びフッ化ルテチウムから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 陰極界面層の厚みが、0.2nm~30nmである請求項1ないし5記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 陰極が、仕事関数が4.7eV以下である金属または合金である請求項1ないし6記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 陰極が、銀、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、またはこれらを主成分とする合金からなる請求項1ないし7記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 陰極が、2層以上の多層構造を有し、かつ陰極界面層に接する層の仕事関数が4.7eV以下の金属層であり、該金属層の上部に電気抵抗率が $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である金属層を積層してなる、請求項1ないし8記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、

2) 駆動電圧が高い(~200V)、

3) フルカラー化が困難(特に青色が問題)、

4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる発光層を設けた有機EL素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。

【0004】また、有機発光層としては、ポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年; Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年; Thin Solid Films, 216巻, 90頁, 1992年; Nature, 357巻, 477頁, 1992年)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年; J. Appl. Phys., 72巻, 564頁, 1992年)等の高分子材料の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)も開発されている。

【0005】以上に示した有機EL素子においては、通常、陽極としてはインジウム錫酸化物(ITO)のような透明電極が用いられるが、陰極に関しては電子注入を効率よく行うために仕事関数の低い金属電極が用いられ、マグネシウム合金やカルシウム等が用いられている。また比較的安定な金属に低仕事関数の金属を微量ド

ープする系として、アルミニウムやインジウムにリチウムを0.01~0.1%ドーブした合金も用いられている(特開平5-159882号公報、特開平5-198380号公報)。

【0006】また最近、フッ化リチウムを0.5~1nm蒸着し、さらにこの上にアルミニウムを蒸着することにより、素子の低電圧化をはかった報告や(p152, Appl. Phys. Lett. 70(2), 1997)、アルミニウムを0.6~1.2nm蒸着し、一度大気に晒して自然酸化により Al_2O_3 を形成し、さらにアルミニウムを蒸着することにより、同様に素子の低電圧化を行った結果も報告されている(p1233, Appl. Phys. Lett. 70(10), 1997)が素子の安定化ということに関しては、未だ不明である。また、陰極界面層として、N-フェニルカルバゾール化合物を用いたもの(特願平6-199562号公報)、芳香族アミン化合物を用いたもの(特開平5-48475号公報)等の有機物を用いたものが報告されているが、未だ十分な特性が得られていない。このように安定に発光する素子を提供するという観点からみると、未だ実用的なレベルには達していないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これまでに開示されている有機電界発光素子では、EL発光は陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子との再結合によりもたらされる。一般にキャリアの注入は、電子の場合、陰極と有機発光層との界面における注入障壁を低くして注入効率を向上させるために、マグネシウム合金やカルシウム等の低仕事関数の金属電極や、安定な金属に低仕事関数の金属を微量ドーブした電極が陰極として用いられている。しかしながら、これらの金属材料は有機発光層との密着性が悪いために、有機発光層から剥離したり、陰極材料の酸化や、陰極材料の有機発光層への拡散等により、素子の特性の劣化がもたらされる。

【0008】本発明者等は、上記実状に鑑み、長期間に渡って安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機発光層と陰極の界面に、特定の金属化合物を含む陰極界面層を設けることが効果的であることを見いだした。

【0009】

【課題を解決するための手段】つまり本発明は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された有機発光層を含む有機電界発光素子であって、該素子の陰極と有機発光層との間に特定の金属化合物を含む陰極界面層を設けてなることを特徴とする有機電界発光素子に関する。詳しくは、周期律表2A族の金属のハロゲン化物、周期律表3A族の金属のハロゲン化物、および2種類以上の金属元素の複合ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む陰極界面層を設けてなる有機電界発光素

子に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明の有機電界発光素子について添付図面に従い説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は有機発光層、4は陰極界面層、5は陰極を各々表す。基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0011】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は有機発光層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一の材料を用いてもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0012】陽極2の上には有機発光層3が設けられるが、有機発光層3は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子を効率よく輸送して再結合させ、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。通常、この有機発

光層 3 は発光効率の向上のために、図 2 に示すように、正孔輸送層 3 a と電子輸送層 3 b に分割して機能分離型にすることが行われる (Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年)。

【0013】上記の機能分離型素子において、正孔輸送層 3 a の材料に要求される条件としては、陽極 2 からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、ガラス転移温度として 70℃ 以上の値を有する材料が望ましい。

【0014】このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン等の 3 級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン化合物 (特開昭 59-19439 3 号公報)、4, 4'-ビス [N-1-ナフチル) -N-20 フェニルアミノ] ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン (特開平 5-234681 号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン (米国特許第 4, 923, 774 号)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル) ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン (米国特許第 4, 764, 625 号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- α, α' -ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) -*p*-キシレン (特開平 3-269084 号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体 (特開平 4-129271 号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物 (特開平 4-175395 号公報)、エチレン基で 3 級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン (特開平 4-264189 号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン (特開平 4-290851 号公報)、チオフェン基で芳香族 3 級アミノユニットを連結したもの (特開平 4-304466 号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン (特開平 4-308688 号公報)、ベンジルフェニル化合物 (特開平 4-364153 号公報)、フルオレン基で 3 級アミンを連結したもの (特開平 5-25473 号公報)、トリアミン化合物 (特開平 5-239455 号公報)、ビスジビリジリアミノビフェニル (特開平 5-320634 号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体 (特開平 6-1972 号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン (特開平 7-138562 号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体 (特開平 7-252474 号公報)、ヒドラゾン化合物 50

(特開平 2-311591 号公報)、シラザン化合物 (米国特許第 4, 950, 950 号公報)、シラナミン誘導体 (特開平 6-49079 号公報)、ホスファミン誘導体 (特開平 6-25659 号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0015】上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン (Appl. Phys. Lett., 59 巻, 2760 頁, 1991 年)、ポリフォスファゼン (特開平 5-310949 号公報)、ポリアミド (特開平 5-310949 号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン (特開平 7-53953 号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子 (特開平 4-133065 号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子 (Synthetic Metals, 55-57 巻, 4163 頁, 1993 年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21 巻, 969 頁, 1983 年) 等の高分子材料が挙げられる。上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極 2 上に積層することにより正孔輸送層 3 a を形成する。

【0016】塗布法の場合は、正孔輸送材料を 1 種または 2 種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して正孔輸送層 4 を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50 重量% 以下が好ましい。

【0017】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa 程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板 1 上の陽極 2 上に正孔輸送層を形成させる。正孔輸送層 3 a の膜厚は、通常、10~300 nm、好ましくは 30~100 nm である。このように薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0018】陽極 2 と正孔輸送層 3 a のコンタクトを向上させるために、図 3 に示すように、陽極と正孔輸送層の間に陽極バッファ層 3 a' を設けてもよい。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては 300℃ 以上、ガラス転移温度としては 100℃ 以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが

低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、p-（9-アントリル）-N,N-ジ-ポートリルアニリン（特開平3-111485号公報）、ポリチエニレンピニレンやポリ-p-フェニレンピニレン（特開平4-145192号公報）、ポリアニリン（*Appl. Phys. Lett.*, 64巻, 1245頁, 1994年参照）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（特開平8-31573号公報）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年）が報告されている。

【0019】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物またはフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンコバルト (II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅 (II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛 (II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンバナジウム (IV) オキシド

5, 10, 15, 20-テトラ（4-ビリジル）-21H, 23H-ポルフィン

29H, 31H-フタロシアニン

銅 (II) フタロシアニン

亜鉛 (II) フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅 (II) 4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン

【0020】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上のようにして形成される陽極バッファ層3a'の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0021】正孔輸送層3aの上には電子輸送層3bが設けられる。電子輸送層は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層3aの方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層3bに用いられる電子輸送性化合物としては、陰極4からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0022】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、混合配位子アルミニウムキレート錯体（特開平5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロビリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロビリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）、シロール誘導体（日本化学会第70春季年会, 2D1 02及び2D1 03, 1996年）などが挙げられる。

【0023】電子輸送層3bの膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。電子輸送層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドープすること（*J. Appl. Phys.*, 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われている。この方法の利点は、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
- 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
- 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
- 4) 薄膜性の悪い蛍光色素も使用可能、

等が挙げられる。

【0024】素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記電子輸送材料をホスト材料として、蛍光色素をドーピングすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）を、ホスト材料に対して0.1~10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0025】ホスト材料としては、例えば、電子輸送層3bがその役割を果たす場合、前述の電子輸送性化合物が挙げられ、正孔輸送層3aがホスト材料としての役割を果たす場合、前述の芳香族アミン化合物やヒドラゾン化合物が挙げられる。上記ドーパントが正孔輸送層および/または電子輸送層中にドーピングされる場合、各層において膜に対して垂直方向に均一にドーピングされるが、垂直方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーピングしたり、逆に、陰極界面近傍にドーピングしてもよい。

【0026】これらの化合物を用いた電子輸送層3bは、電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割を同時に果している。正孔輸送層3aが発光機能を有する場合は、電子輸送層3bは電子を輸送する役割だけを果たす。有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、有機発光層として、電子輸送層3bの上にさらに電子注入層を積層することもできる。この電子注入層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に電子輸送層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体（Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他）やこれらをポリメタクリル酸メチル（PMA）等の樹脂に分散した系（Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-tert-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン（Phys. Stat. Sol.

(a), 142巻, 489頁, 1994年）、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子注入層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0027】機能分離を行わない単層型の有機発光層3としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)（Nature, 347巻, 539頁, 1990年; Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、ポリ[2-メトキシ、5-(2'-エチ

ルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン]（Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年; Thin Solid Films, 216巻, 96頁, 1992年; Nature, 357巻, 477頁, 1992年）、ポリ(3-アルキルチオフェン)（Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年; J. Appl. Phys., 72巻, 564頁, 1992年）等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系（応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年）が挙げられる。

【0028】本発明においては、陰極と有機発光層との間に陰極界面層を設ける。陰極界面層4は、陰極と上記有機発光層との密着性を向上させるとともに、陰極材料の有機発光層への拡散を防止する役割を果たす。また陰極からの電子の注入を妨げないことが要求される。本発明の陰極界面層は、周期律表2A族の金属のハロゲン化物、周期律表3A族の金属のハロゲン化物、および2種以上の金属元素を構成元素とする複合ハロゲン化合物から選ばれた、少なくとも1種の化合物を含む。

【0029】本発明の陰極界面層に含まれる周期律表2A族の金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等が挙げられるが、好ましくは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムである。また、ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチンの5元素をいうが、本発明に用いられるハロゲン化合物としては、好ましくは、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物が挙げられる。具体的に好ましいハロゲン化合物を列挙すると、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化ストロンチウム、臭化バリウムであり、特に好ましくはフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウムであり、これらは2種以上混合して用いることもできる。

【0030】本発明の陰極界面層に含まれる周期律表3A族の金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド（ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウム）、アクチノイド等が挙げられるが、好ましくは、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムである。

【0031】具体的に特に好ましいハロゲン化合物を列挙すると、フッ化スカンジウム、フッ化イットリウム、フ

ッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化ブラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化ユーロビウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム、フッ化ルテチウム、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、塩化セリウム、塩化ブラセオジウム、塩化ネオジウム、塩化サマリウム、塩化ユーロビウム、塩化テルビウム、塩化ジスプロシウム、塩化ツリウム、塩化イッテルビウム、塩化ルテチウム、臭化スカンジウム、臭化イットリウム、臭化ランタン、臭化セリウム、臭化ブラセオジウム、臭化ネオジウム、臭化サマリウム、臭化ユーロビウム、臭化テルビウム、臭化ジスプロシウム、臭化ツリウム、臭化イッテルビウムおよび臭化ルテチウムである。特に好ましくは、金属のハロゲン化合物が、フッ化スカンジウム、フッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化ブラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化ユーロビウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム、フッ化ルテチウムであり、これらは2種以上混合して用いることができる。

【0032】本発明の陰極界面層に含まれる、2種以上の金属元素の複合ハロゲン化合物において、金属元素としては1A族、2A族、3A族、4A族、5A族、1B族、2B族、3B族、4B族の金属元素から選ばれる2種以上の金属元素を構成元素とすることが好適である。より好ましくは、下記組成式で表される複合ハロゲン化合物が挙げられる。

【0033】

【化3】 $A_p M_q X_r$

【0034】式中、Aは周期律表の1A族、2A族の金属元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を表す。Mは3A族、3B族の金属元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、中でも、アルミニウム、ガリウム、インジウムまたはランタノイド系金属が好ましい。また、AおよびMはそれぞれ2種以上の金属元素を使用することもできる。Xはハロゲン原子を表し、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、特にフッ素が好適である。p、q、rはそれぞれ独立に1から20までの整数を表す。

【0035】具体的に好ましい複合ハロゲン化合物の一例を列举すると、 $Na_3 AlF_6$ 、 $Na_5 AlF_6$ 、 $Na_3 Li_3 (AlF_6)_2$ 、 $NaCaAlF_6$ 、 $NaSr_3 Al_3 F_{16}$ 、 $Na_2 MgAlF_7$ 、 $NaCaAlF_6$ 、 $Na_3 AlBr_6$ 、 $Na_5 Al_3 Br_{14}$ 、 $Na_3 Li_3 (AlBr_6)_2$ 、 $NaCaAlBr_6$ 、 $NaSr_3 Al_3 Br_{16}$ 、 $Na_2 MgAlBr_7$ 、 $NaCaAlBr_6$ 、 $Na_3 AlCl_6$ 、 $Na_5 Al_3 Cl_{14}$ 、 $Na_3 Li_3 (AlCl_6)_2$ 、 $NaCaAlCl_6$ 、 $NaSr_3 Al_3 Cl_{16}$ 、 $Na_2 MgAlCl_7$ 、 $NaCaAlCl_6$ 、 $Na_3 AlI_6$ 、 Na

$5 Al_3 I_{14}$ 、 $Na_3 Li_3 (AlI_6)_2$ 、 $NaCaAlI_6$ 、 $NaSr_3 Al_3 I_{16}$ 、 $Na_2 MgAlI_7$ 、 $NaCaAlI_6$ 、 $Li_3 AlF_6$ 、 $Li_5 AlF_6$ 、 $Li_3 AlF_6$ 、 $LiSr_3 Al_3 F_{16}$ 、 $Li_2 MgAlF_7$ 、 $LiCaAlF_6$ 、 $Li_3 AlBr_6$ 、 $Li_5 Al_3 Br_{14}$ 、 $LiCaAlBr_6$ 、 $LiSr_3 Al_3 Br_{16}$ 、 $Li_2 MgAlBr_7$ 、 $LiCaAlBr_6$ 、 $Li_3 AlCl_6$ 、 $Li_5 Al_3 Cl_{14}$ 、 $LiCaAlCl_6$ 、 $LiSr_3 Al_3 Cl_{16}$ 、 $Li_2 MgAlCl_7$ 、 $LiCaAlCl_6$ 、 $Li_3 AlI_6$ 、 $Li_5 Al_3 I_{14}$ 、 $LiCaAlI_6$ 、 $LiSr_3 Al_3 I_{16}$ 、 $Li_2 MgAlI_7$ 、 $LiCaAlI_6$ 、 $K_3 AlF_6$ 、 $K_5 Al_3 F_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (AlF_6)_2$ 、 $KCaAlF_6$ 、 $KSr_3 Al_3 F_{16}$ 、 $K_2 MgAlF_7$ 、 $KCaAlF_6$ 、 $K_3 AlBr_6$ 、 $K_5 Al_3 Br_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (AlBr_6)_2$ 、 $KCaAlBr_6$ 、 $KSr_3 Al_3 Br_{16}$ 、 $K_2 MgAlBr_7$ 、 $KCaAlBr_6$ 、 $K_3 AlCl_6$ 、 $K_5 Al_3 Cl_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (AlCl_6)_2$ 、 $KCaAlCl_6$ 、 $KSr_3 Al_3 Cl_{16}$ 、 $K_2 MgAlCl_7$ 、 $KCaAlCl_6$ 、 $K_3 AlI_6$ 、 $K_5 Al_3 I_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (AlI_6)_2$ 、 $KCaAlI_6$ 、 $KSr_3 Al_3 I_{16}$ 、 $K_2 MgAlI_7$ 、 $KCaAlI_6$ 、 $Na_3 InF_6$ 、 $Na_5 In_3 F_{14}$ 、 $Na_3 Li_3 (InF_6)_2$ 、 $NaCaInF_6$ 、 $NaSr_3 In_3 F_{16}$ 、 $Na_2 MgInF_7$ 、 $NaCaInF_6$ 、 $Na_3 InBr_6$ 、 $Na_5 In_3 Br_{14}$ 、 $Na_3 Li_3 (InBr_6)_2$ 、 $NaCaInBr_6$ 、 $NaSr_3 In_3 Br_{16}$ 、 $Na_2 MgInBr_7$ 、 $NaCaInBr_6$ 、 $Na_3 InCl_6$ 、 $Na_5 In_3 Cl_{14}$ 、 $Na_3 Li_3 (InCl_6)_2$ 、 $NaCaInCl_6$ 、 $NaSr_3 In_3 Cl_{16}$ 、 $Na_2 MgInCl_7$ 、 $NaCaInCl_6$ 、 $Na_3 InI_6$ 、 $Na_5 In_3 I_{14}$ 、 $Na_3 Li_3 (InI_6)_2$ 、 $NaCaInI_6$ 、 $NaSr_3 In_3 I_{16}$ 、 $Na_2 MgInI_7$ 、 $NaCaInI_6$ 、 $K_3 InF_6$ 、 $K_5 In_3 F_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (InF_6)_2$ 、 $KCaInF_6$ 、 $KSr_3 In_3 F_{16}$ 、 $K_2 MgInF_7$ 、 $KCaInF_6$ 、 $K_3 InBr_6$ 、 $K_5 In_3 Br_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (InBr_6)_2$ 、 $KCaInBr_6$ 、 $KSr_3 In_3 Br_{16}$ 、 $K_2 MgInBr_7$ 、 $KCaInBr_6$ 、 $K_3 InCl_6$ 、 $K_5 In_3 Cl_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (InCl_6)_2$ 、 $KCaInCl_6$ 、 $KSr_3 In_3 Cl_{16}$ 、 $K_2 MgInCl_7$ 、 $KCaInCl_6$ 、 $K_3 InI_6$ 、 $K_5 In_3 I_{14}$ 、 $K_3 Li_3 (InI_6)_2$ 、 $KCaInI_6$ 、 $KSr_3 In_3 I_{16}$ 、 $K_2 MgInI_7$ 、 $KCaInI_6$ 、 $Na_2 PrF_6$ 、 $K_2 PrF_6$ 、 $Na_2 CeF_6$ 、 $K_2 CeF_6$ 、 $Na_2 NdF_6$ 、 $KNdF_6$ 、 $Na_2 LaF_6$ 、 $K_2 LaF_6$ 、 $Na_2 SmF_6$ 、 $K_2 SmF_6$ 、 $Na_2 EuF_6$ 、 $K_2 EuF_6$ 、 $Na_2 TbF_6$ 、 $K_2 TbF_6$ 、 $Na_2 GdF_6$ 、 $K_2 GdF_6$ 等を

挙げることができ、これらは2種以上混合して用いても良い。陰極界面層の膜厚としては、通常0.2nm~30nmであり、好ましくは、0.2nm~20nm、更に好ましくは0.2nm~10nmである。

【0036】陰極5は有機発光層に電子を注入する役割を果たす。陰極として用いられる材料は、前記陽極に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、特に4.7eV以下の金属が好ましい。材料の例としては、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の金属またはこれらを主成分とする合金が挙げられる。中でも、銀、マグネシウム、アルミニウム、インジウムまたはこれらを主成分とする合金が好ましい。また、比較的安定な金属に低仕事関数の金属を微量ドーブした陰極を用いることも可能である。このような陰極の例としては、アルミニウムやインジウムにリチウムを0.01~0.1%程度ドーブした金属膜等を挙げることができる(特開平5-159882号公報、特開平5-198380号公報)。

【0037】陰極5の膜厚は通常、0.1nm~10μmであり、好ましくは0.2nm~2μmである。陰極は少なくとも2層以上の多層構造を有していてもよい。例えば図4に示すように、素子の配線抵抗を低減するために電気抵抗率が10μΩ・cm以下である金属を用いた電気抵抗低減層6を仕事関数が4.7eV以下の陰極5の上部に作製することも好適である。一般有機電界発光素子は電流制御型素子であるため、集積化した場合、配線抵抗による電圧降下の問題が生じることが予想される。この問題を回避するために、通常、陰極の膜厚を厚くする方法、電気抵抗率の低い材料を用いる方法などが行われているが、膜厚を厚くする方法は、プロセス上あまり好ましくなく、電気抵抗率の低い銅などは仕事関数が高いため陰極材料としては用いることができない。上記のような電気抵抗低減層を積層することにより、陰極界面層に接する金属層の厚みを低減することが可能となる。

【0038】この構造を用いた場合、陰極5の膜厚は、前述の陰極の膜厚と同程度で良いが、通常0.1nm~10μmであり、好ましくは0.2nm~2μmであり、更に好ましくは0.2nm~20nmである。電気抵抗低減層6の膜厚は、通常20nm~10μmであり、好ましくは30nm~2μmである。電気抵抗低減層としては、電気抵抗率が10μΩ・cm以下の金属が用いられ、具体的にはアルミニウム、銅、銀、金等を挙げることができる。

【0039】またさらに、図5に示すように、電気抵抗低減層6の上部に保護膜層7を形成することも可能である。すなわち低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的でこの上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な保護膜として金属層を積層することは素子の安定性を

増す。この目的のために、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0040】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極5、陰極界面層4、有機発光層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2から図5に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0041】

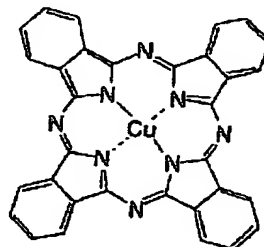
【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0042】実施例1

図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nmの膜厚で積層したものを、通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。このパターン形成した基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr(約 2.7×10^{-4} Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたポートに以下の構造式に示す銅フタロシアン

【0043】

【化4】

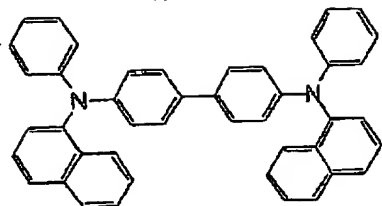


【0044】を入れて、ポートを加熱することにより蒸着を行った。蒸着時の真空度は 2.8×10^{-6} Torr(約 3.7×10^{-4} Pa)で蒸着速度0.2nm/秒で膜厚20nmの陽極バッファ層3aを得た。次に、上記装置内に配置されたセラミックるつぽに入れた、以下に示す4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル

【0045】

【化5】

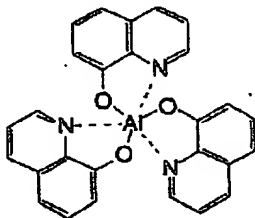
15



【0046】をるつぼの周囲のタンタルヒーターで加熱して行った蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、 $220 \sim 240^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2.8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $3.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)で、蒸着速度 0.4 nm/秒 で膜厚 60 nm の正孔輸送層3aを得た。引き続き、電子輸送層3bの材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$

【0047】

【化6】



【0048】を正孔輸送層と同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は $275 \sim 285^\circ\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $2.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $3.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)、蒸着速度は $0.3 \sim 0.4 \text{ nm/秒}$ で、蒸着された電子輸送層の膜厚は 75 nm であった。上記の正孔輸送層3a及び電子輸送層3bを真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0049】ここで、電子輸送層3bまでの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプと直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)以下になるまで排気した。続いて、陰極界面層としてフッ化マグネシウムをモリブデンボードを用いて膜厚 0.5 nm となるようにして蒸着した。蒸着時の真空度は $4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $5.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)であった。

【0050】さらにこの上部に陰極として、アルミニウムをモリブデンボードを用いて 150 nm の膜厚で蒸着した。アルミニウム蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ (約 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)、蒸着時間2分であった。以上のようにして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子に、陽極を正、陰極を負の極性にして、直流電圧を印

16

加したところ、 3 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 13 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 6737 cd/m^2 であった。

【0051】実施例2

陰極界面層の膜厚が 2 nm であること以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 14 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 5797 cd/m^2 であった。

10 【0052】比較例1

陰極界面層を用いないこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 13 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 3147 cd/m^2 であった。

【0053】比較例2

陰極材料として一般的に使用されているマグネシウムと銀の共蒸着膜を用いたこと以外は、比較例1と同様にして素子を作製した。マグネシウムと銀の原子比は $10:1$ であった。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 13 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 5578 cd/m^2 であった。

【0054】比較例3

陰極界面層として、酸化ゲルマニウム (GeO) を用いたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 7 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 14 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 1036 cd/m^2 であった。

【0055】実施例1、2及び比較例1、2、3の素子を 250 mA/cm^2 の電流密度で駆動した時の初期の輝度劣化の様子を図6に示す。この時の初期輝度は実施例1、2および比較例1、2、3の初期輝度はそれぞれ 6737 cd/m^2 、 5797 cd/m^2 、 3147 cd/m^2 、 5578 cd/m^2 、 1036 cd/m^2 であった。また、実施例1、比較例1及び比較例2の素子を、 15 mA/cm^2 の直流定電流密度で駆動した時の素子の輝度の変化の様子、及び電圧の変化の様子を図7、図8に載せる。実施例1、比較例1及び比較例2の素子の初期輝度はそれぞれ、 475 cd/m^2 、 315 cd/m^2 及び 373 cd/m^2 であり、初期駆動電圧はそれぞれ 6.3 V 、 8.4 V 及び 4.9 V であった。

【0056】実施例3

陰極界面層の厚みを 0.5 nm 、陰極層として、アルミニウムを 0.5 nm 、さらにこの上部に電気抵抗低減層として銅を 150 nm 蒸着したこと以外は、実施例1と同様にして素子を作製し、図4の構造を有する素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 3 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 6 V で 250 mA/cm^2 の

17

電流密度が得られ、その時の輝度は 6380 cd/m^2 であった。

【0057】実施例4

陰極界面層としてフッ化カルシウムを用い、膜厚を 0.5 nm にしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 14 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 6177 cd/m^2 であった。

【0058】実施例5

陰極界面層としてフッ化カルシウムを用い、膜厚を 2 nm にしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 13 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 6712 cd/m^2 であった。

【0059】実施例6

陰極界面層としてフッ化カルシウムを用い、膜厚を 5 nm にしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 13 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 6618 cd/m^2 であった。

【0060】また、実施例5、6及び比較例1、2の素子を 250 mA/cm^2 の電流密度で駆動した時の初期の劣化の様子を図9に示す。この時の初期輝度は実施例5及び6はそれぞれ 6712 cd/m^2 、 6618 cd/m^2 であり、比較例1および2はそれぞれ 3147 cd/m^2 、 5578 cd/m^2 であった。

【0061】実施例7

陰極界面層としてフッ化バリウムを用い、膜厚を 0.5 nm にしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 5 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 14 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 5774 cd/m^2 であった。

【0062】実施例8

陰極界面層としてフッ化バリウムを用い、膜厚を 2 nm にしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 14 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 7310 cd/m^2 であった。

【0063】また、実施例7、8及び比較例1、2の素子を 250 mA/cm^2 の電流密度で駆動した時の初期の劣化の様子を図10に示す。この時の初期輝度は、実施例7及び8はそれぞれ 5774 cd/m^2 、 7310 cd/m^2 であり、比較例1および2はそれぞれ 3147 cd/m^2 、 5578 cd/m^2 であった。

【0064】実施例9

18

陰極界面層としてフッ化セリウムを用い、膜厚を 2.0 nm にしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 13 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 7057 cd/m^2 であった。

【0065】実施例10

陰極界面層としてフッ化ネオジウムを用い、膜厚を 0.5 nm としたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 13 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 6369 cd/m^2 であった。

【0066】実施例11

陰極界面層としてフッ化ネオジウムを用い、膜厚を 3.0 nm としたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 越え、 15 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 6687 cd/m^2 であった。

【0067】実施例9、10、11及び比較例1、2、3の素子を 250 mA/cm^2 の電流密度で駆動した時の初期の劣化の様子を図11に示す。この時の初期輝度は、実施例9、10、11はそれぞれ 7057 cd/m^2 、 6369 cd/m^2 、 6687 cd/m^2 であり、比較例1、2、3はそれぞれ 3147 cd/m^2 、 5578 cd/m^2 、 1036 cd/m^2 であった。

【0068】実施例12

陰極界面層としてヘキサフルオロアルミニウムナトリウム(Na_3AlF_6)を用い、膜厚を 3.0 nm としたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 4 V で輝度が 1 cd/m^2 を越え、 15 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 6254 cd/m^2 であった。

【0069】実施例13

陰極界面層としてヘキサフルオロアルミニウムナトリウム(Na_3AlF_6)を用い、膜厚を 0.5 nm としたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、 3 V で輝度が 1 cd/m^2 を越え、 12 V で 250 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 7259 cd/m^2 であった。

【0070】また実施例12、13及び比較例1、2、3の素子を 250 mA/cm^2 の電流密度で駆動した時の初期の輝度劣化の様子を図12に示す。この時の実施例12、13及び比較例1、2、3の初期輝度はそれぞれ 6254 cd/m^2 、 7259 cd/m^2 、 3147 cd/m^2 、 5578 cd/m^2 、 1036 cd/m^2 であった。以下に、本発明以外のフッ化物を用いた時の素子の特性を比較例として示す。

【0071】比較例4

陰極界面層として、フッ化アルミニウムを用い、膜厚を0.5nmとしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、7Vで輝度が $1\text{cd}/\text{m}^2$ 越え、16Vで $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $1955\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0072】比較例5

陰極界面層として、フッ化亜鉛を用い、膜厚を0.5nmとしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、6Vで輝度が $1\text{cd}/\text{m}^2$ 越え、16Vで $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $3651\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0073】比較例6

陰極界面層として、フッ化バナジウムを用い、膜厚を0.5nmとしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、7Vで輝度が $1\text{cd}/\text{m}^2$ 越え、16Vで $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $2123\text{cd}/\text{m}^2$ であった。比較例4～6では、 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の輝度が $2000\text{cd}/\text{m}^2$ から $3500\text{cd}/\text{m}^2$ 程度となり、実施例のそれと比較すると、約半分程度となっている。

【0074】比較例7

陰極界面層の材料として、フッ化リチウムを用い、膜厚を0.5nmとしたこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、4Vで輝度が $1\text{cd}/\text{m}^2$ を越え13Vで $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $6621\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0075】実施例1、4、7、10、13および比較例7の素子を乾燥室素下で保存をして、素子の特性を計測した。この時、素子の輝度が $100\text{cd}/\text{m}^2$ を示す電圧を求め、保存前のそれとの差を $\Delta V100$ として、素子の電圧増加分を調べた結果を図13に載せる。比較例7の素子は、電流密度が $250\text{mA}/\text{m}^2$ の時の輝度は $6500\text{cd}/\text{m}^2$ 程度であり、実施例のそれとほぼ同程度の特性を示すが、保存によって素子の電圧が実施例のそれより大きく増加することがわかった。

【0076】また、電流密度 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ で50秒間素子を駆動した時の輝度と、初期輝度との比を相対輝度として、この相対輝度と陰極界面層の膜厚との関係を示したのが、図14となる。フッ化リチウムと比較し

て、本発明のフッ化物を陰極界面層として用いた場合、相対輝度の高い部分が広い。これは、実際のプロセスにおける膜厚分布を考慮した時、プロセスマージンが広いことを意味し、大量生産時に寄与することが予想される。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

10 【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図4】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図5】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図6】 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の素子の輝度特性図。

【図7】 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の素子の輝度特性図。

20 【図8】 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の素子の電圧増加図。

【図9】 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の素子の輝度特性図。

【図10】 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の素子の輝度特性図。

【図11】 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の素子の輝度特性図。

【図12】 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の素子の輝度特性図。

30 【図13】乾燥室素雰囲気下で保存した素子の $100\text{cd}/\text{m}^2$ を与える電圧の初期からの増加分を示した図。

【図14】陰極界面層の膜厚と $250\text{mA}/\text{cm}^2$ で50秒間素子を駆動した時の相対輝度の関係を示した図。

【符号の説明】

1 基板

2 陽極

3 有機発光層

3a 正孔輸送層

3b 電子輸送層

40 3a' 陽極バッファ層

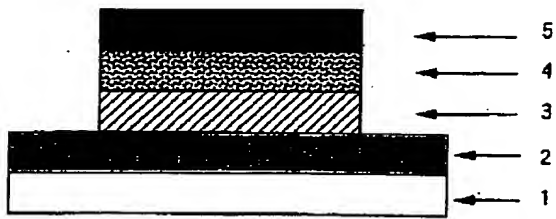
4 陰極界面層

5 陰極

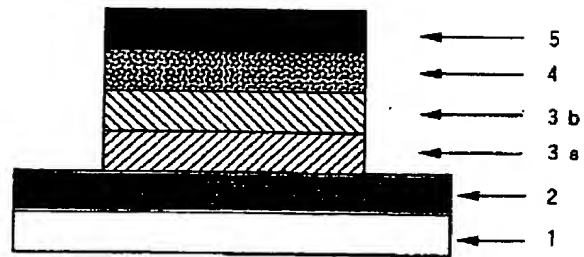
6 電気抵抗低減層

7 保護膜層

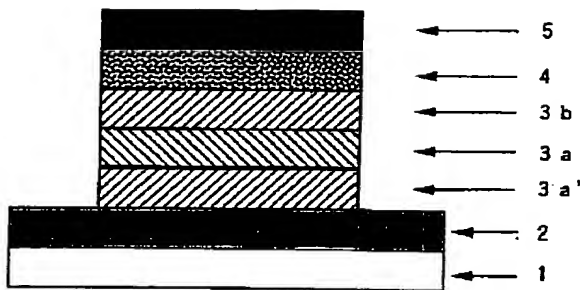
【図 1】



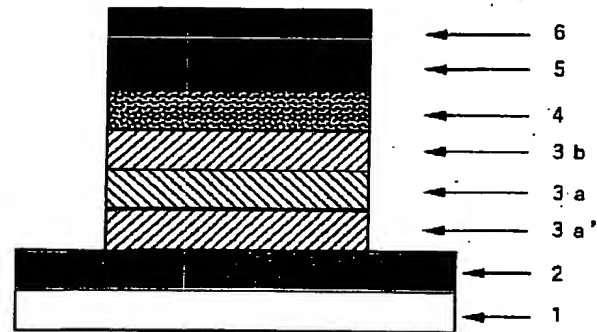
【図 2】



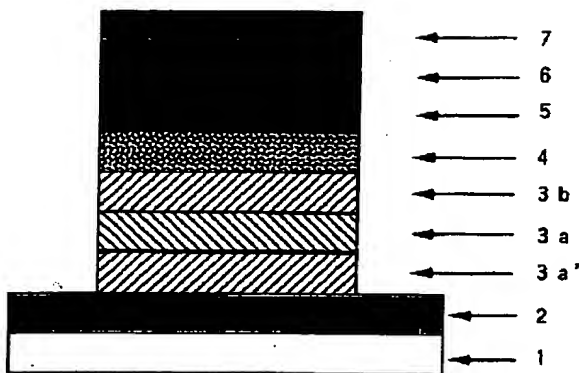
【図 3】



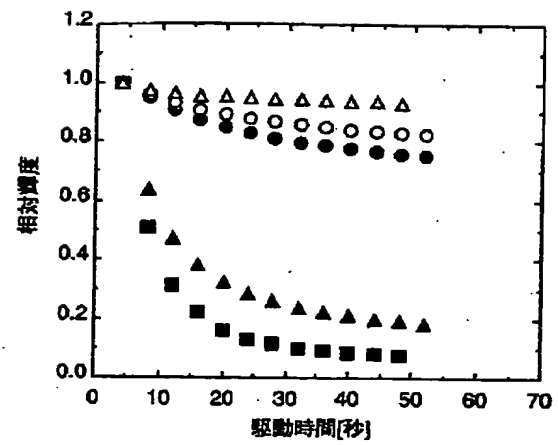
【図 4】



【図 5】

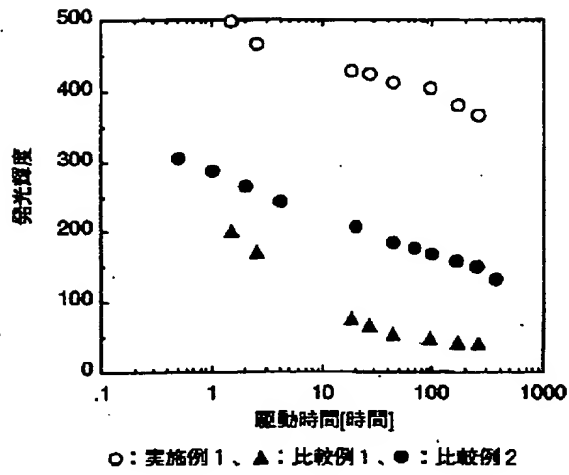


【図 6】

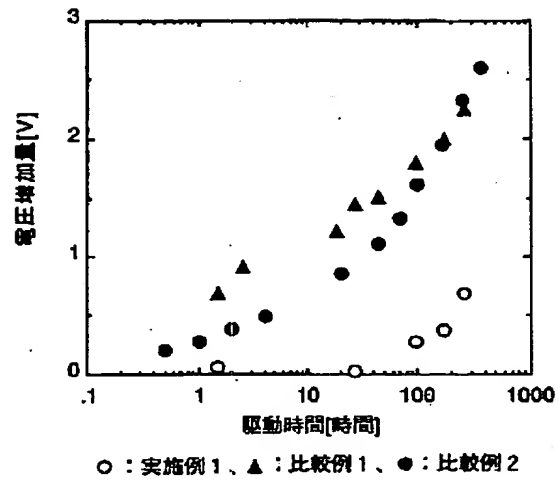


○：実施例 1、△：実施例 2、
▲：比較例 1、■：比較例 2、●：比較例 3

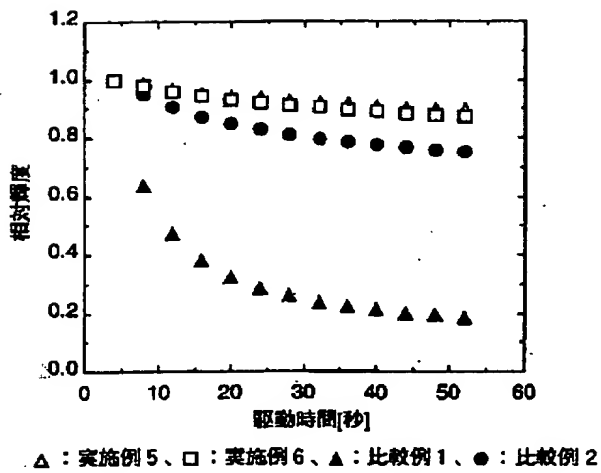
【図 7】



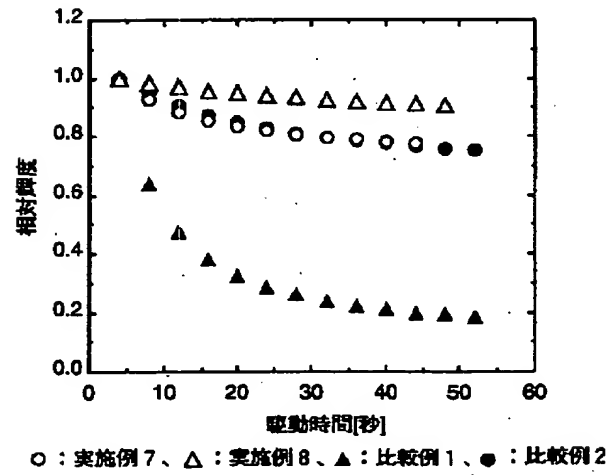
【図 8】



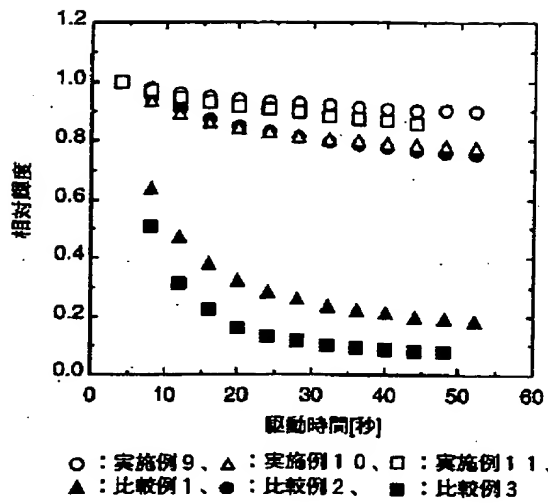
【図 9】



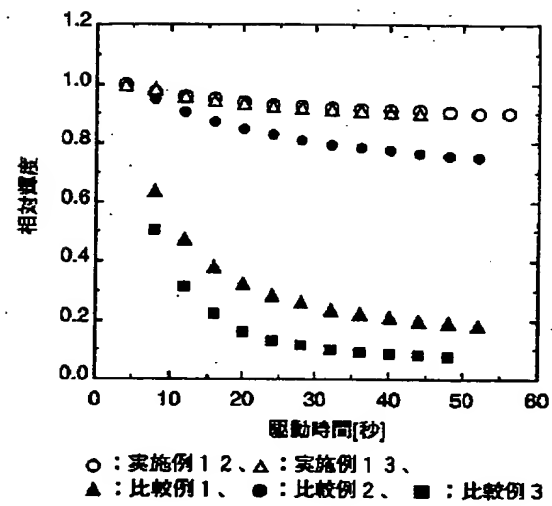
【図 10】



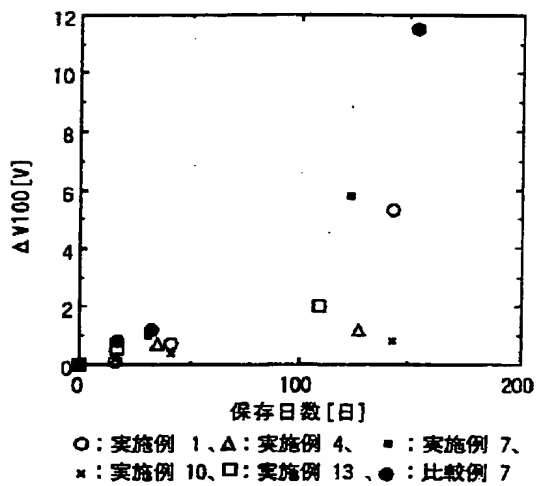
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

